LEITUNG DES ELEKTRISCHEN STROMES UND ELEKTROHYDRODYNAMISCHE EFFEKTE IN FLÜSSIGEM ANTHRACEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hartmut Krause
aus Abbensen/Peine

Göttingen 1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0082

LEITUNG DES ELEKTRISCHEN STROMES UND ELEKTROHYDRODYNAMISCHE EFFEKTE IN FLÜSSIGEM ANTHRACEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hartmut Krause
aus Abbensen/Peine

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7
Referent: Prof. Dr. H.-U.Harten
Korreferent: Prof. Dr. R. Pottel
Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.1974

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Experimentelles

2. 1 Strom- und Spannungsmessungen 4
2. 2 Strömungsmessungen 8

3. Meßergebnisse

3. 1 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit 11
3. 2 Strom-Zeit-Verhalten 14
3. 3 Strom-Spannungs-Kennlinien 19
3. 4 Polarisationsspannungen 22
3. 5 Elektrohydrodynamische Effekte 26

4. Diskussion

4. 1 Elektrodenprozesse 33
4. 2 Modell zum Strom-Zeit-Verhalten 36
4. 3 Natur der Ladungsträger 44

Zusammenfassung 45

Literaturnachweis 47

Einleitung

Für den Ladungstransport in organischen Flüssigkeiten sind verschiedene Modelle bekannt. Ebenso wie bei Festkörpern kann der elektrische Strom durch einen intermolekularen Hopping-Prozeß, bei dem sich Elektronen oder Defektelektronen über lokalisierte Zustände bewegen, zustandekommen. Charakteristisch hierfür sind die thermische Aktivierbarkeit der Beweglichkeit μ sowie eine obere Grenze für ihre Größenordnung ($\mu < 1$ cm^2/Vs). Hopping-Leitung wurde u.a. an Benzol (1), Hexan und Diphenyl (2) gefunden.

Eine weitere Möglichkeit für den elektrischen Ladungstransport ist - auch in organischen Flüssigkeiten - durch Ionenleitung gegeben. Sie zeichnet sich durch die relativ kleine Beweglichkeit ($\mu = 10^{-3} \ldots 10^{-6}$ cm^2/Vs) der Ionen aus, deren Temperaturabhängigkeit meist durch die der Viskosität der Flüssigkeit bestimmt wird. Typische Vertreter für Ionenleitung sind vor allem polare Substanzen wie Nitrobenzol (3), obwohl sie auch in unpolaren Flüssigkeiten auftritt (4,5).

Da gegenüber Festkörpern in Flüssigkeiten ein "lokalisierter Zustand" nur durch ein Molekül oder eine Gruppe von Molekülen gegeben sein kann, ist er bei Besetzung durch einen Ladungsträger unter der Wirkung eines elektrischen Feldes beweglich. Dadurch wird ein Beitrag zum Strom geleistet, dessen Anteil wesentlich von der Dauer der Besetzung abhängt. Ist sie sehr lang, so verhält sich das Gebilde wie ein Ion. Zwischen Hopping-Leitung und Ionenleitung besteht daher in Flüssigkeiten ein fließender Übergang.

Ist die Lokalisierungsdauer eines Ladungsträgers dagegen nur kurz, verglichen mit seiner Lebensdauer, so entsteht ein quasi-freies Teilchen mit hoher Beweglichkeit. Sein Beitrag zum Strom kann mit einem durch Traps modifizierten Energiebandmodell beschrieben werden, wie z.B. bei flüssigem Methan (6) (μ = 400 cm^2/Vs). Ein Grenzfall zwischen Bänder- und Hopping-Leitung liegt bei Beweglichkeiten von ≈ 1 cm^2/Vs vor; hier müssen weitere Kriterien zur Entscheidung über das Leitfähigkeitsmodell herangezogen werden.

In solchen organischen Flüssigkeiten, die keine intrinsischen Leiter sind, wurden allerdings oft verschiedene Mechanismen beobachtet. Dies erklärt sich daraus, daß die zum Stromfluß notwendigen Ladungsträger erst durch geeignete Methoden erzeugt werden müssen. Hierzu gehören z.B. die Generation von Ladungen durch Photonen im Volumen oder an der Elektrodenoberfläche, durch Röntgenbestrahlung oder durch Injektion von Metalloberflächen.

So wurden für Benzol, die Grundsubstanz in der homologen Reihe der reinen aromatischen Ringsysteme, folgende Mechanismen der Stromleitung gefunden: Elektronische Leitung in quasi-Energiebändern mit Traps (7) (μ = 0,6 cm^2/Vs), Hopping-Leitung (1) ($\mu = 5 \cdot 10^{-4}$ cm^2/Vs) und Ionenleitung (4, 5) ($\mu = 6 \cdot 10^{-4}$ cm^2/Vs).

Während jedoch über Benzol bereits zahlreiche Untersuchungen vorliegen, sind die anschließenden Vertreter in der homologen Reihe (Naphtalin, Anthracen, Tetracen) bisher kaum erfaßt worden. Insbesondere über die elektrischen Eigenschaften von flüssigem Anthracen ($C_{14}H_{10}$), das in der festen Phase als einer der am besten untersuchten und verstandenen Molekülkristalle gilt, gibt es bisher fast keine Kenntnisse, wenngleich wegen der Ähnlichkeit in der molekularen Struktur Analogien zu Benzol zu erwarten sind.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich näher mit der elektrischen Leitfähigkeit von flüssigem Anthracen. Dabei wird der zeitliche Verlauf des Stroms nach Einschalten der Spannung sowie sein stationäres Verhalten untersucht. Die Messungen zeigen, daß bei Anthracen auch elektrohydrodynamische Effekte auftreten, wie sie von einigen anderen organischen Flüssigkeiten her bekannt sind (8, 9). Aus den gefundenen Ergebnissen wird ein Modell entwickelt, das die beobachteten Erscheinungen erklärt. Hiermit können dann charakteristische Größen, wie die Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden.

2. Experimentelles

2.1 Strom- und Spannungsmessungen

Zur Messung des Strom-Zeit-Verhaltens, der Leitfähigkeit und der Polarisationsspannungen dienten Meßzellen nach Abb. 1. Der untere Teil der Zelle, in der sich die Meßflüssigkeit befindet, besteht aus Quarz. Glas konnte nicht verwendet werden, da in dem untersuchten Temperaturbereich (22o - 33o ^{o}C) seine elektrische Leitfähigkeit von der gleichen Größenordnung ist wie die der Meßsubstanz.

An den Quarzteil schließen sich oben und unten, durch Übergangsgläser (sog. "Schachtelhalme") verbunden, Glasteile an. Da die Zelle evakuiert wurde, konnte sie so leichter abgeschmolzen werden. Als vakuumdichte Elektrodendurchführung sind Wolframdrähte (Ø 1,5 mm) eingeschmolzen, auf deren Enden die Elektroden (Fläche 1,33 cm^2) aufgeklemmt sind. Nachdem die W-Drähte an der vorgesehenen Einschmelzstelle mit einem Glasmantel versehen waren, wurden sie durch elektrolytische Ätzung vom Oxid befreit. Anschließend erhielten sie galvanisch einen dünnen Goldüberzug, um eine neuerliche Oxidation (und damit eine mögliche spätere Verunreinigung der Meßflüssigkeit) beim nun folgenden Anschmelzen an das Meßzellengehäuse zu vermeiden.

Als Elektrodenmaterial diente Nickel; in einigen Fällen war eine der beiden Elektroden zusätzlich galvanisch vergoldet. Vor dem Einbau wurden die Elektroden stets geschliffen, poliert und in einer Ultraschallanlage gereinigt. Wegen der Einschmelzungen war der Elektrodenabstand für e i n e Zelle stets fest.

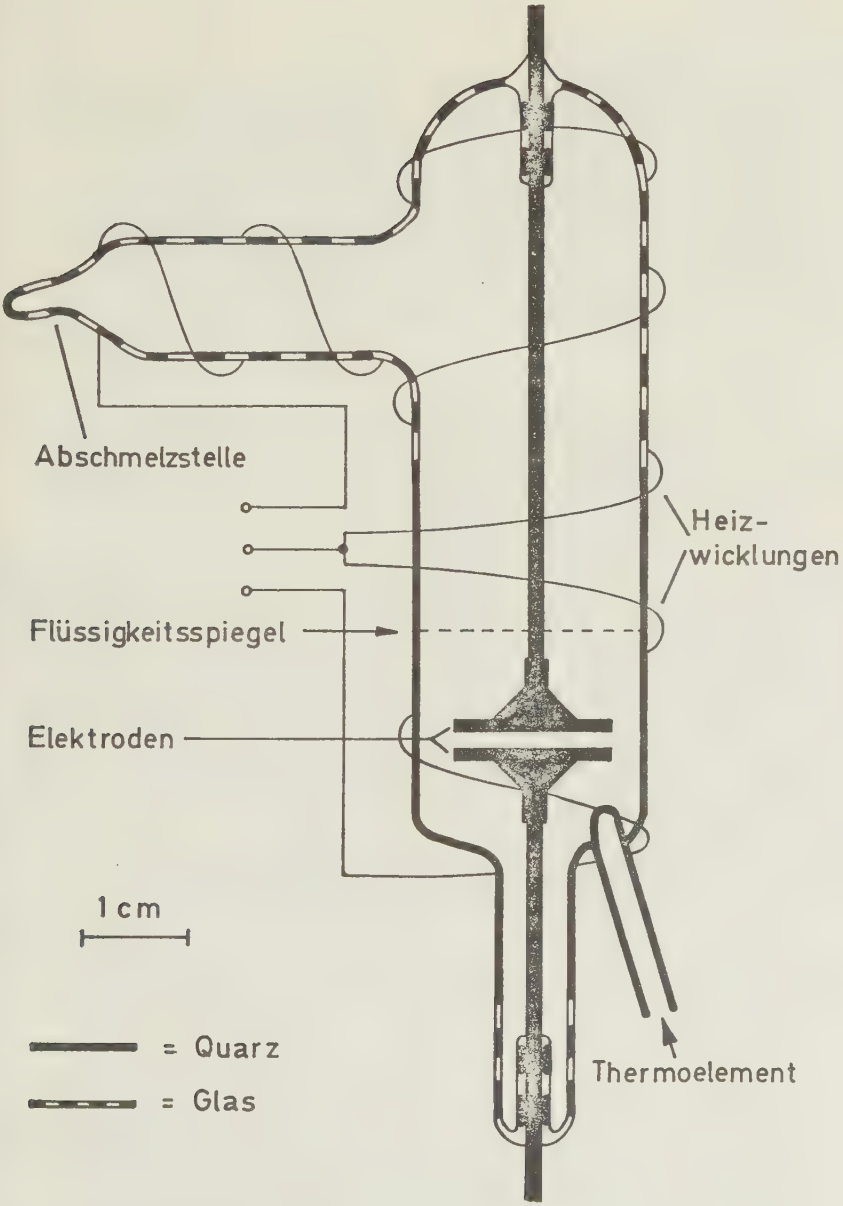

Abb. 1: Meßzelle für Strom- und Spannungsmessungen.

Abstandsänderungen geschahen durch Öffnen, neuerliches Einschmelzen, Reinigen, Füllen und wiederum Abschmelzen der Zelle unter Vakuum. Hierdurch ergab sich zugleich eine Möglichkeit zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen. Der Elektrodenabstand wurde durch optische Abbildung der Zelle ermittelt und zwischen o,o2 und o,47 cm variiert. Die verwendete Meßanordnung zeigt Abb. 2.

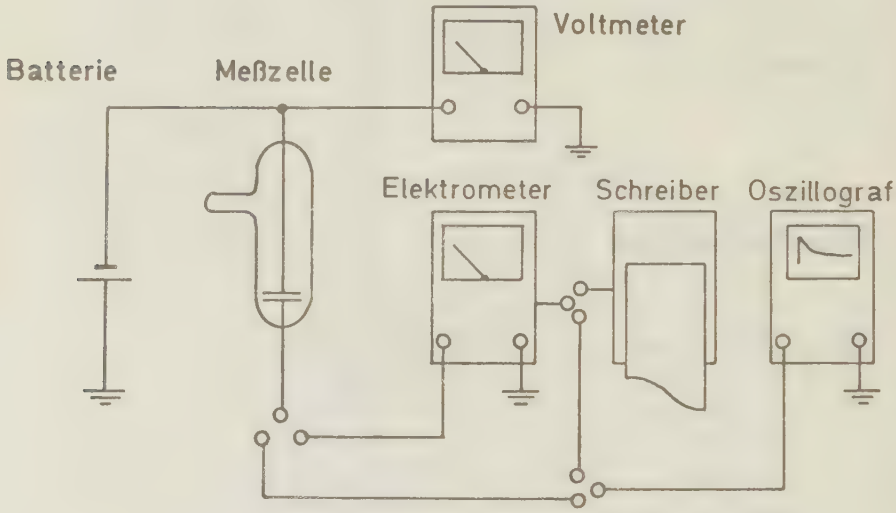

Abb. 2: Meßanordnung für Strom- und Spannungsmessungen, schematisch.

Durch zwei Heizwicklungen, die sich nebeneinander direkt auf der Meßzelle befanden und zur Verminderung von Brummstörungen mit Gleichstrom betrieben wurden, konnte das Anthracen auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Wenn nur die untere der beiden Wicklungen eingeschaltet

war, die den Elektrodenraum umschließt, so dampfte das Anthracen ab und kristallisierte im kälteren oberen Teil aus. Auf diese Weise konnte leicht der Isolationswiderstand der Meßzelle bei freiem Elektrodenraum und sonst gleichen Versuchsbedingungen ermittelt werden. Es ergab sich aus solchen "Leermessungen" für den Isolationswiderstand $R(32o\ ^{o}C) = 1,2 \cdot 1o^{12}$ Ohm; ein Wert, der mindestens um den Faktor $1o^{3}$ größer war als der des Probenwiderstandes.

Die Temperatur wurde durch ein Ni/NiCr-Thermoelement gemessen. Es befand sich in einer Quarzkapillare, die in der Nähe des Elektrodenraumes an das Meßzellengehäuse angeschmolzen war (Abb. 1). Die Temperaturschwankungen lagen unter 1 ^{o}C.

Als Spannungsquelle dienten Anodenbatterien; der Strom I wurde mit einem Elektrometer Keithley 61o C gemessen und sein zeitlicher Verlauf bei Abwarten des stationären Wertes mit einem Schreiber (Rohde & Schwarz, Enograph-G, Type ZSG) kontrolliert. Die Aufnahme von I(t)-Kurven für kleine Zeiten erfolgte entweder direkt mit einem Oszillographen (Speicheroszillograph Tektronix 564 B), wenn dessen Eigenwiderstand von $1o^{6}$ Ohm klein gegen den Probenwiderstand war, oder durch Anschluß des Oszillographen an den Ausgang des Elektrometers. Die Anstiegszeit des Elektrometers beträgt in den benutzten Bereichen 3 ms.

2.2 Strömungsmessungen

Die Untersuchung der elektrohydrodynamischen Effekte fand in einer anderen Meßzelle (Abb. 3a) statt, die bis auf die Ein- und Abschmelzstellen ebenfalls aus Quarz besteht. Zur optischen Abbildung des Elektrodenraumes ist sie an 2 gegenüberliegenden Seiten mit ebenen Quarzscheiben versehen.

Auch in diesem Fall sind wieder Wolframstäbe eingeschmolzen (ø 1,5 mm), die sich im Abstand von 7 mm gegenüberstehen. Sie stellen hier gleichzeitig die Elektroden dar. Damit die wirksamen Elektroden jedoch nur von den Endflächen gebildet werden, sind die Stäbe mit einer dicht passenden Quarzummantelung überzogen (Abb. 3b).

Die Verwendung von Wolframelektroden (anstatt sonst hauptsächlich Nickel-) bedeutet keine Veränderung der Strömungserscheinungen, wie Kontrollmessungen ergaben, bei denen die Wolframstäbe noch mit kleinen Nickelkappen versehen waren. Sie vereinfacht nur wesentlich die Herstellung der Meßzellen.

Zur Sichtbarmachung der durch elektrohydrodynamische Effekte hervorgerufenen Dichteänderung der Flüssigkeit im Elektrodenraum dient die schlierenoptische Anordnung nach Abb. 4. Es handelt sich um eine Dunkelfeldanordnung, wobei die Experimente zeigten, daß der Kontrast maximal wird, wenn noch ein geringer Teil des direkten Lichtes mit auf den Schirm (bzw. Film) fällt. Die photographische Registrierung erfolgte mit einer Kleinbildkamera (Asahi Pentax Spotmatic) oder einer Super 8 Schmalfilmkamera Nizo S 56).

Alle Zellen wurden vor dem Füllen mit kochendem Benzol

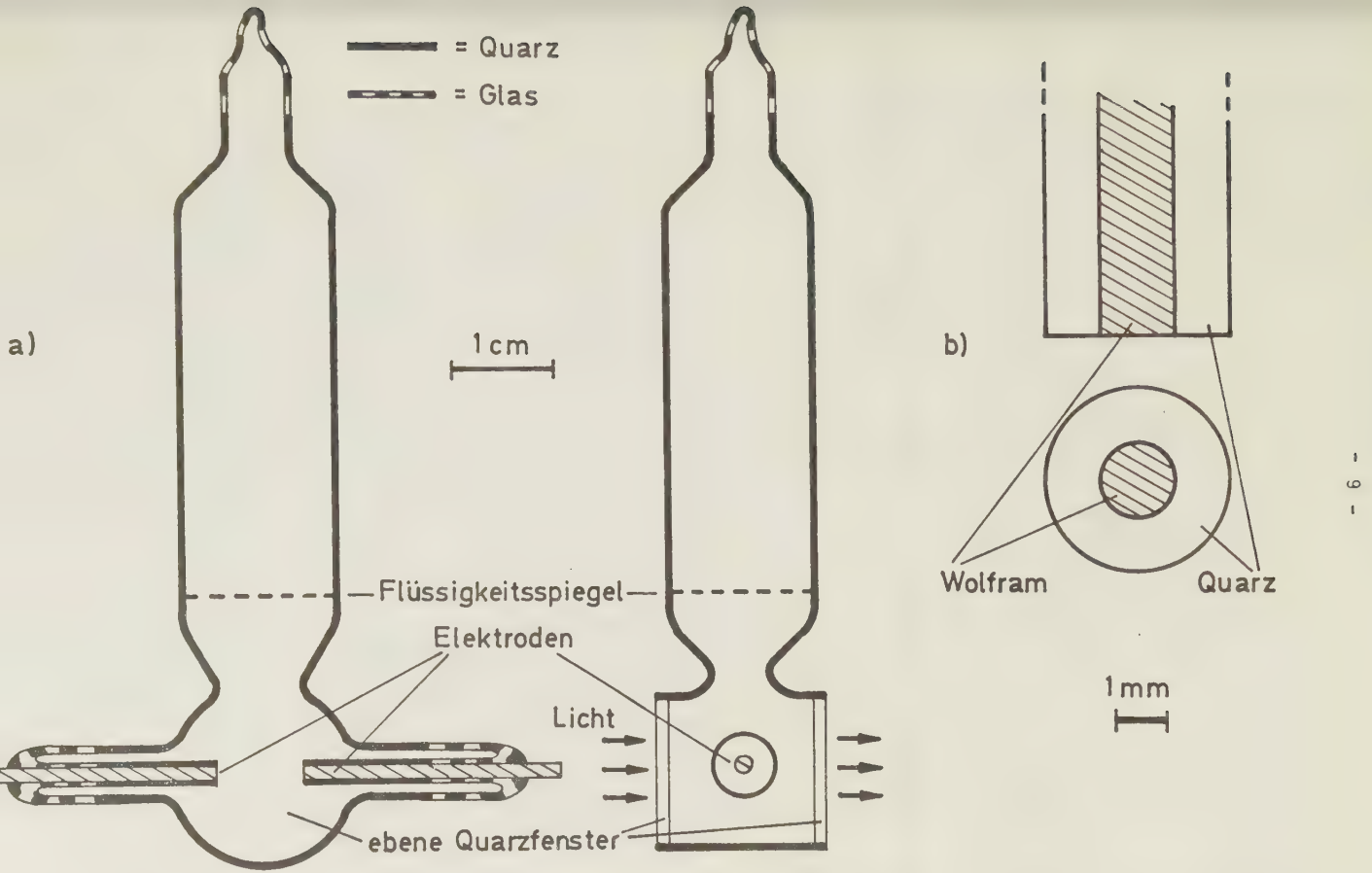

Abb. 3: Meßzelle für Strömungsmessungen; a) Meßzellengehäuse, b) Wolfram-Stab-Elektrode mit Quarzmantel.

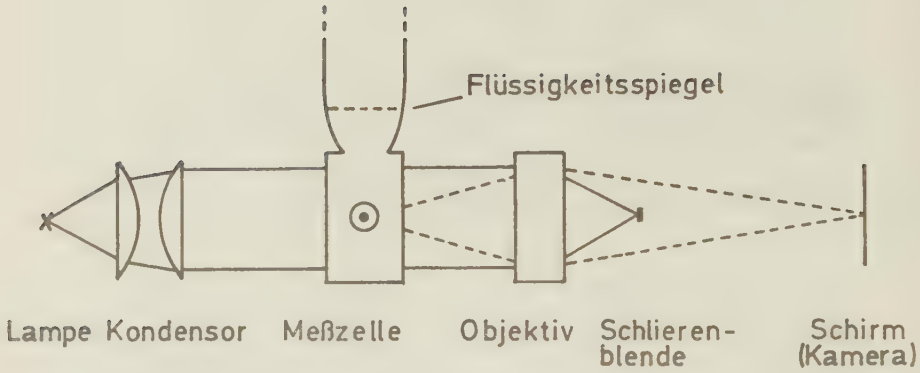

Abb. 4: Schlierenanordnung, schematisch.

gereinigt. Durch Erhitzen der Meßzellen auf ca. 9o °C während des Evakuierungsvorganges konnten auf der Oberfläche der Anthracenkristalle und an den Gefäßwandungen adsorbierte Gase und Wasser schneller entweichen. Nachdem bei abgesperrtem Hahn zur ölfreien Vakuumpumpe (Sorptionspumpe Perkin Elmer - Ultek 236-15oo) über einen Zeitraum von 2 Stunden keine Druckzunahme mehr zu erkennen war, wurde abgeschmolzen. Der typische Druck beim Abschmelzen betrug 1,5 μbar.

Ausgangssubstanz für alle Messungen war analysenreines Anthracen der Fa. Merck AG. Unter Atmosphärendruck liegt sein Smp. bei 217 °C und sein Sdp. bei 34o °C.

3. Meßergebnisse

3.1 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die Messungen der stationären spezifischen elektrischen Dunkelleitfähigkeit σ in der festen und flüssigen Phase ergeben den in Abb. 5 dargestellten Verlauf. Auffallend ist der Sprung der Leitfähigkeit über 3 Größenordnungen am Schmelzpunkt (217 °C).

Es ist bekannt, daß in festem Anthracen ein schmales Valenzband und ein schmales Leitungsband (Energiebereich für beide $\approx$ o,1 eV) existieren, die durch eine Energielücke von ca. 3,4 eV getrennt sind (1o). Die Dunkelleitfähigkeit σ_f wird im wesentlichen durch von den Elektroden ins Valenzband injezierten Defektelektronen bewirkt, die eine Beweglichkeit von $\approx$1 cm^2/Vs haben. Dabei handelt es sich um einen thermisch aktivierbaren Prozeß, der zu einer Darstellung

$$\sigma_f = \sigma_{of} \exp\left(-\frac{\Delta E_f}{kT}\right)$$

führt, mit ΔE_f = o,7 ... 1,3 eV (abhängig vom Elektrodenmaterial).
Diese Beziehung wird durch die eigenen Messungen (Abb. 5) bestätigt; mit ΔE_f = o,92 eV liegt die Aktivierungsenergie im erwarteten Bereich. ΔE_f ist dabei die Energiedifferenz zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandoberkante (11).

Auch in der flüssigen Phase kann die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nach einer Beziehung der Form

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

gedeutet werden, wie aus der halblogarithmischen Darstel-

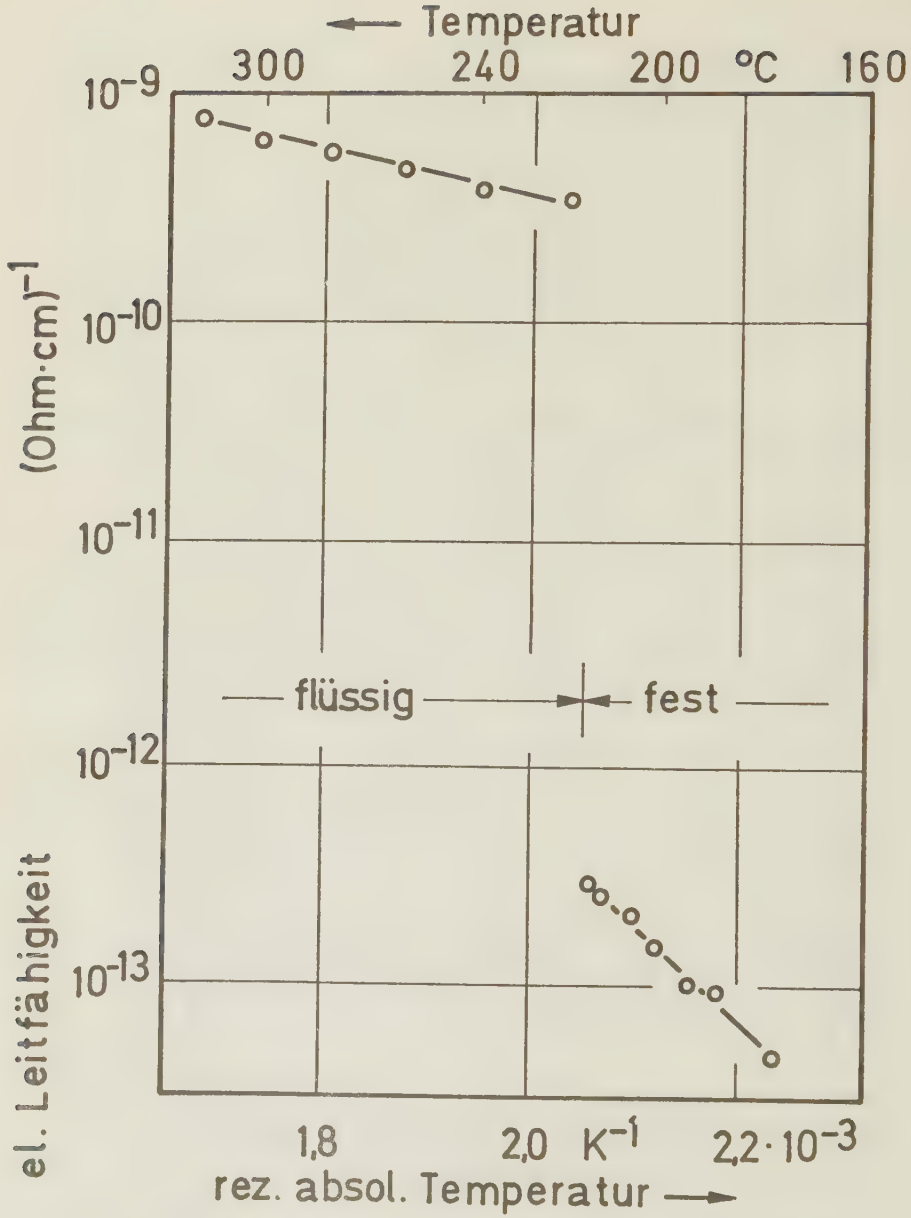

Abb. 5: Temperaturverlauf der stationären elektrischen Leitfähigkeit in der festen und flüssigen Phase.

lung von σ über $\frac{1}{T}$ hervorgeht (Abb. 6). Die Aktivierungsenergie ist viel kleiner als im festen Zustand und ergibt sich zu

$$\Delta E = (0{,}23 \pm 0{,}2)\ eV\ .$$

Da nach Anlegen der Spannung sich der Strom noch mit der Zeit ändert (s. Kapitel 3.2), sind in Abb. 6 neben den stationären Werten für σ auch noch die stets etwas größeren für $\sigma(t = 0)$ eingetragen, die offenbar der gleichen Temperaturabhängigkeit genügen.

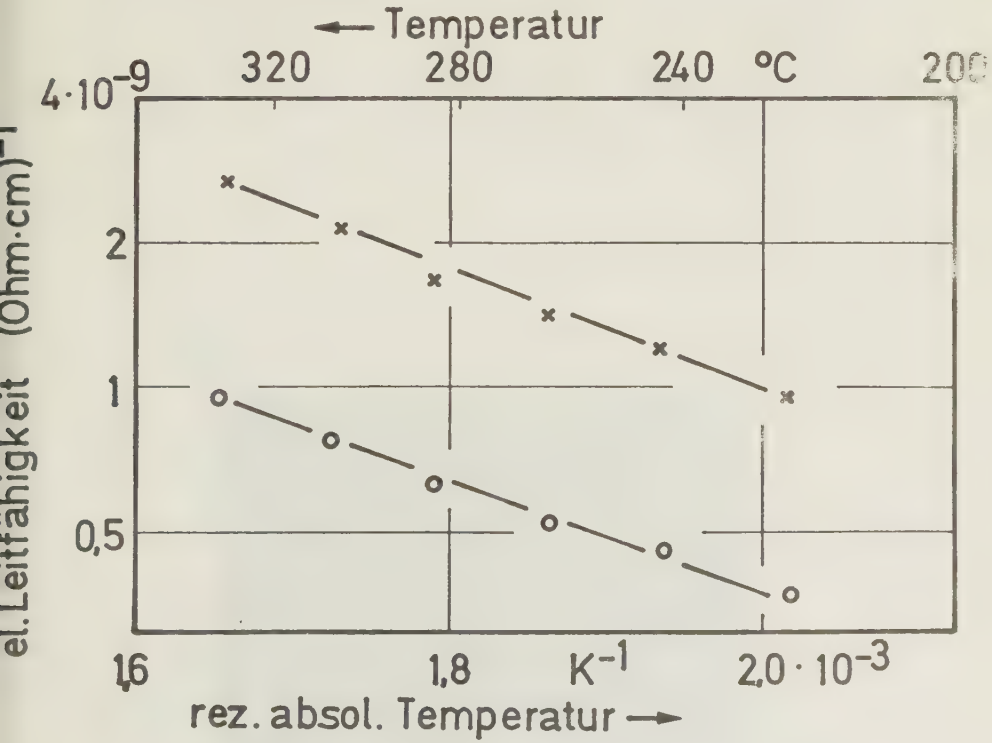

Abb. 6: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit; o = stationäre Werte, x = Werte zur Zeit t = o.

Der ausgeprägte Sprung in der Leitfähigkeit am Schmelzpunkt sowie die kleinere Aktivierungsenergie für $\sigma(\frac{1}{T})$ im flüssigen Zustand deuten darauf hin, daß für den Ladungstransport in flüssigem Anthracen ein anderer Mechanismus verantwortlich sein muß als in seiner festen Phase. Hier ergibt sich eine deutliche Analogie zu Benzol, an dem Hirth und Stöckmann (1) gezeigt haben, daß sich mit Überschreiten des Schmelzpunktes der Ladungstransportmechanismus ändert. Während in festem Benzol Bänderleitung vorliegt, mit Beweglichkeiten von 1 cm^2/Vs, finden sich in der flüssigen Phase wesentlich kleinere Beweglichkeiten ($5 \cdot 10^{-4}$ cm^2/Vs), die, wie schon erwähnt, durch Hopping (1) oder Ionenleitung (3, 4) interpretiert werden.

3. 2 Strom-Zeit-Verhalten

Nach Anlegen einer Spannung U an die Elektroden fällt der Strom I stets mit der Zeit ab (Abb. 7) und nähert

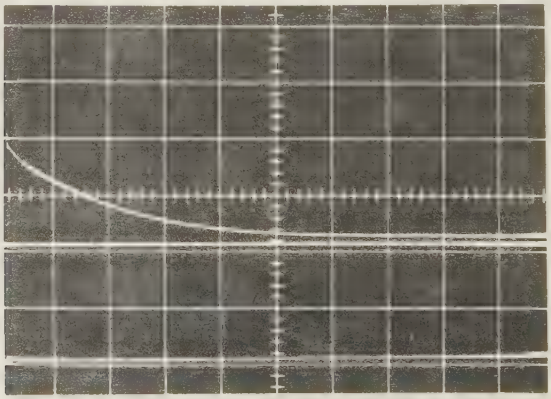

Abb. 7: Typischer I(t)-Verlauf; E = 850 V/cm, d = 0,2 cm, Horiz. 0,5 s/cm, Vert. $2 \cdot 10^{-7}$ A/cm.

sich dann schnell einem stationären Wert I_∞. Dieser ist auch über längere Zeit gut konstant.

Gegenüber dem Einschaltwert des Stromes I_o zur Zeit t = o unterscheidet sich I_∞ um einen Faktor, der zwischen 1...4 variiert. Sein Wert hängt etwas von der jeweiligen Meßzelle ab, wesentlich wird er jedoch durch die angelegte Feldstärke bzw. durch die dadurch erzeugte Stromdichte bestimmt (s. a. Kap. I-U-Kennlinien). Bei kleinen Feldstärken E ist der Unterschied zwischen I_o und I_∞ gering, mit wachsendem Feld nimmt er zunächst zu und ist schließlich von E > 15o V/cm an nahezu konstant.

Der Abklingvorgang läßt sich durch eine Abklingzeit τ charakterisieren, die sich aus dem Schnittpunkt der Tangente an die I(t)-Kurve im Punkt t = o mit der Geraden $I = I_\infty$ ergibt (Abb. 8).

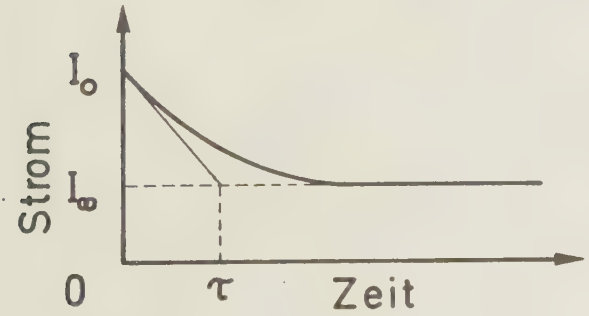

Abb. 8: Definition der Abklingzeit τ.

Die Auswertung gemessener I(t)-Kurven zeigt, daß diese Zeiten τ in weiten Bereichen von E zur reziproken Feld-

stärke proportional sind (Abb. 9)

$$\tau \propto E^{-1} .$$

Ein Zusammenhang dieser Art läßt vermuten, daß eine charakteristische Laufzeit der Ladungsträger im Elektroden-

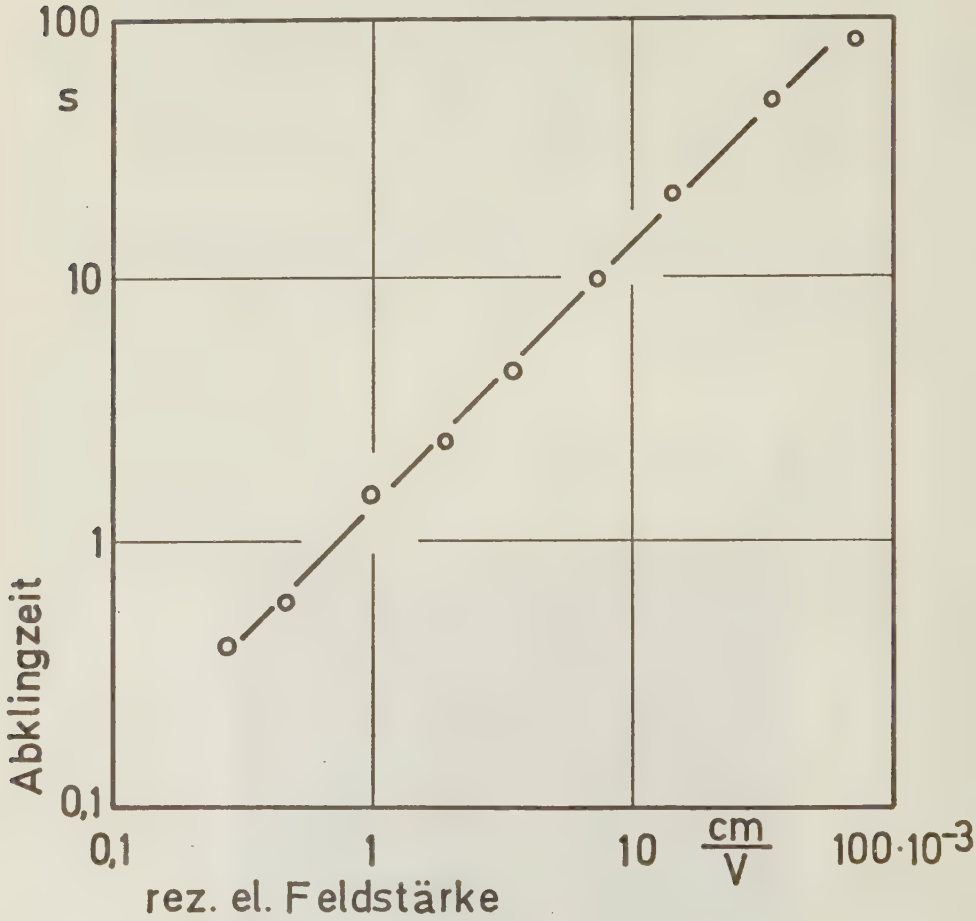

Abb. 9: Abklingzeit τ als Funktion der reziproken Feldstärke; T = 225 °C, Elektrodenabstand = o,3 cm.

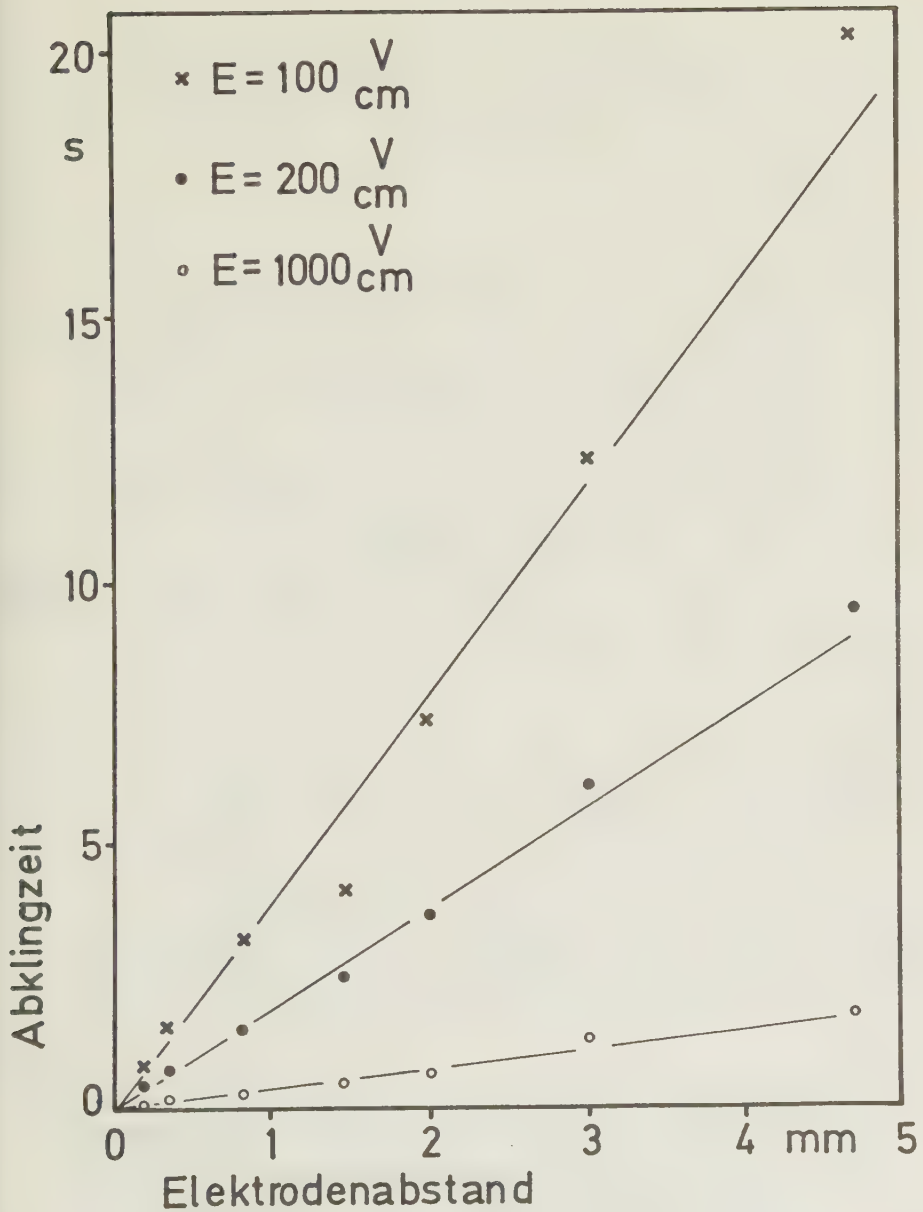

Abb. 1o: Abklingzeit τ als Funktion des Elektrodenabstandes; Parameter: Elektrische Feldstärke.

raum für den zeitlichen Abfall des Stroms verantwortlich ist. Wenn das zutrifft, so sollte diese Zeit proportional zum Elektrodenabstand d sein. Dies ist tatsächlich erfüllt, wie Abb. 1o für verschiedene Feldstärken wiedergibt.

Kapazitive Effekte durch die Serienkapazität C_z der Meßzelle sind bei der Auswertung der I(t)-Kurven zu vernachlässigen, da sich aus $C_z < 2o$ pF und dem Eingangswiderstand des Oszillographen $R_i = 1o^6$ Ohm eine Zeitkonstante von weniger als 2o μs ergibt, die klein gegen die Abklingzeiten τ ist.

τ ist temperaturabhängig. Nach Abb. 11, in der $\frac{1}{\tau}$ halb-

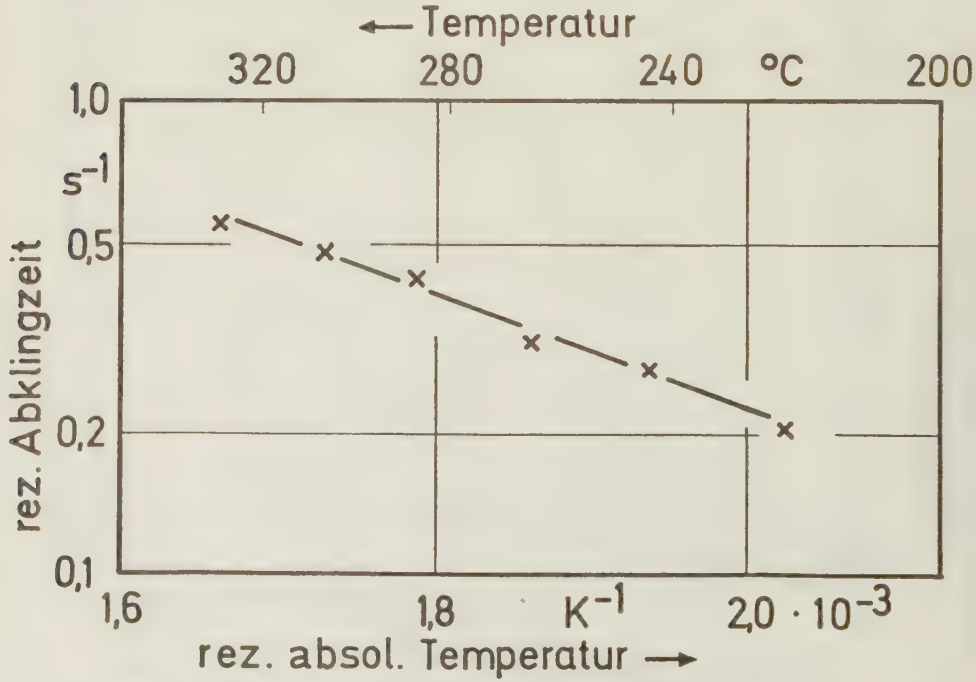

Abb. 11: Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit τ;
U = 4,7 V, Elektrodenabstand = o,o8 cm.

logarithmisch über der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen ist, kann man davon ausgehen, daß auch hier eine Beziehung

$$\frac{1}{\tau} \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

gilt. Dabei hat $\Delta E = (0{,}24 \pm 0{,}03)$ eV fast den gleichen Wert wie die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit σ.

Die beschriebenen I(t)-Kurven wurden bei jedem Anlegen der Spannung identisch durchlaufen, sofern gleiche Ausgangsbedingungen vorhanden waren. Diese konnten durch Kurzschließen der Elektroden für mindestens 2 min erzielt werden. Wenn dagegen die Spannung im stationären Bereich des Stromes nur kurz (≈ 1 s) unterbrochen wurde, so sprang der Strom gleich wieder auf seinen Wert vor der Unterbrechung.

3. 3 Strom-Spannungs-Kennlinien

Wie aus dem soeben beschriebenen I(t)-Verhalten hervorgeht, ist das Verhältnis zwischen Einsatzstrom I_o und stationärem Strom I_∞ von der elektrischen Feldstärke abhängig. Man erwartet daher für I_o und I_∞ verschiedene Strom-Spannungs-Kennlinien. Um für ihre Aufnahme auch stets gleiche Ausgangsbedingungen zu haben, wurden die Elektroden hier ebenfalls vor Anlegen des nächsten Spannungswertes kurzgeschlossen.

Die Meßergebnisse zeigt Abb. 12 in doppelt logarithmischer Darstellung: Der Einsatzstrom I_o ist proportional zur angelegten Spannung U, während der stationäre Strom den durch o gekennzeichneten Verlauf nimmt. Bei sehr

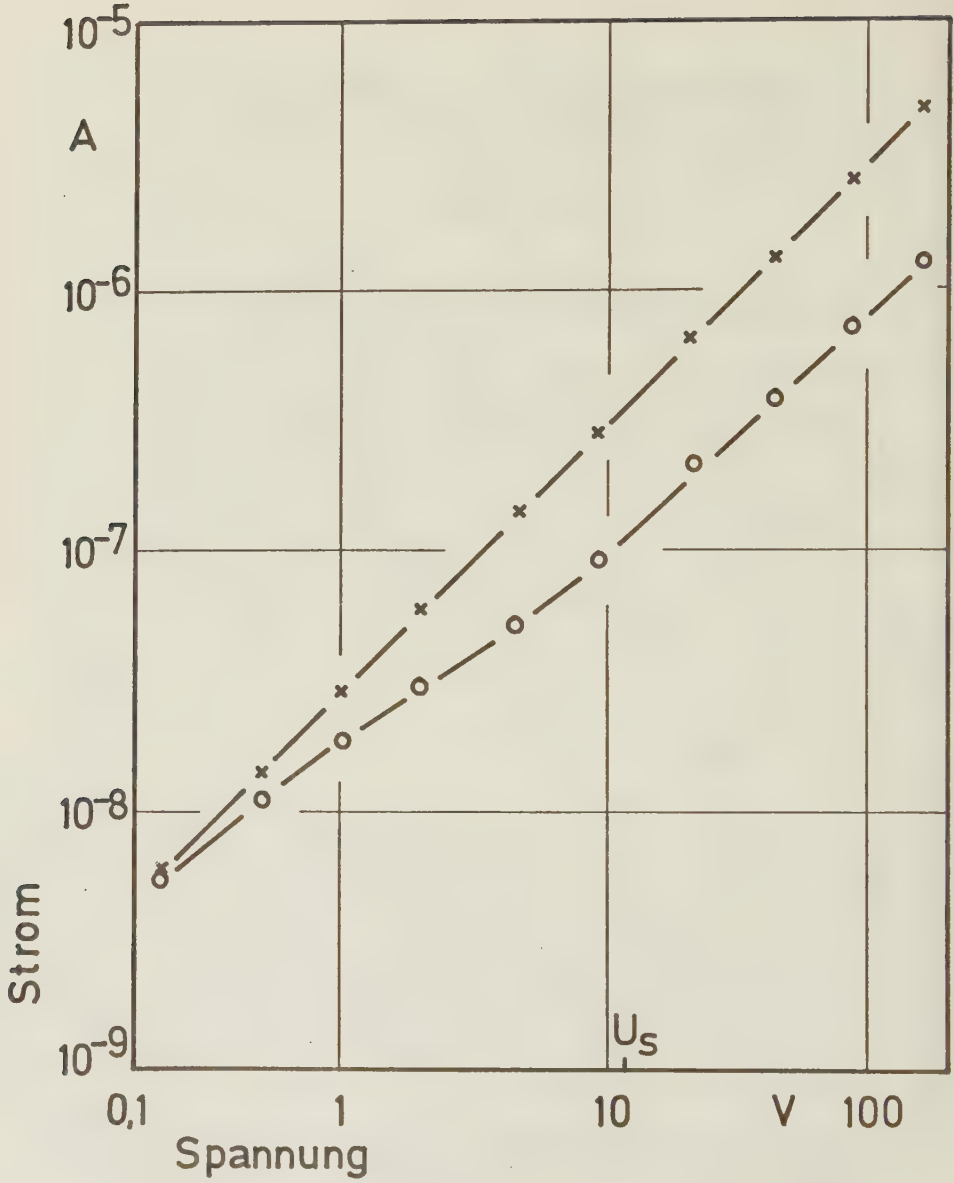

Abb. 12: Strom-Spannungs-Kennlinien, o = stationärer Strom, x = Einsatzstrom, Elektrodenabstand = o,o8 cm.

kleinen Spannungen unterscheiden sich Einsatzstrom und stationärer Strom in ihren Werten kaum. Mit wachsendem U nimmt der stationäre Strom dann zunächst schwächer als $\propto U$ zu. Erst von einer Spannung U_s an beginnt wieder ein Bereich der Kennlinie, in dem auch I_∞ wieder nahezu $\propto U$ wächst.

Ein auch nur geringfügig überohmscher Verlauf der Kennlinien wurde niemals beobachtet.

Da der Einsatzstrom I_o stets größer als I_∞ - im Gegensatz etwa zu Injektionsströmen (4) - und sehr gut zur Spannung U proportional ist, muß man davon ausgehen, daß bereits vor Anlegen der Spannung Ladungsträger im Volumen vorhanden sind. Im stationären Fall ist ihre Anzahl offenbar verringert.

Manche Meßzellen waren statt mit zwei identischen Ni-Elektroden mit je einer Ni- und einer vergoldeten Ni-Elektrode versehen. Umwechseln der Polarität der Spannung an den Elektroden zeigte, daß das Elektrodenmaterial weder den Verlauf der I/U-Kennlinien, noch den der I(t)-Kurven beeinflußte, im Gegensatz etwa zu den Beobachtungen an Benzol (4, 5).

Aus der stationären Kennlinie im nahezu proportionalen Bereich errechnet sich eine Dunkelleitfähigkeit von flüssigem Anthracen zu

$$\sigma(225\ ^{o}C) = (3{,}7 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-10}\ (\text{Ohm cm})^{-1}\ .$$

Dieser Wert ist um den Faktor 0,88 korrigiert, wodurch der Beitrag der nicht isolierten Rückseiten der Metallelektroden zum Strom berücksichtigt wird. Durch Ausfüllen des sonst wirksamen Elektrodenraumes mit einem 2 mm starken Isolierplättchen aus PTFE (Teflon) konnte dieser Korrekturwert ermittelt werden.

3. 4 Polarisationsspannungen

In Elektrolyten ist mit dem Fließen des elektrischen Stromes oft die Ausbildung einer Polarisationsspannung U_p verbunden (12), die der angelegten Spannung entgegengerichtet ist. Sie kann z. B. dadurch entstehen, daß aus dem Elektrolyten stammende Ionen nach ihrer Entladung an der Elektrodenoberfläche adsorbiert werden und eine neutrale Deckschicht bilden. Nach Abschalten der äußeren Spannung können die Adsorbate wieder in das Volumen zurückkehren. Findet dabei ein Ladungsaustausch mit den Elektroden statt (nun umgekehrt zur vorherigen Entladung), so mißt man auch ohne äußere Spannung eine Polarisationsspannung, die mit der Zeit abnimmt (13). Ihr Wert zur Zeit t = o (d.h. direkt nach Abschalten der externen Spannungsquelle) läßt sich aus der $U_p(t)$-Kurve extrapolieren.

Anthracen zeigt ein ganz ähnliches Verhalten: Wird die äußere Spannung abgeschaltet, so verbleibt an den Elektroden eine Polarisationsspannung, die mit der Zeit monoton abfällt (Abb. 13). Sie wurde mit einem Elektrometer (Keithley 61o C, Eingangswiderstand $1o^{14}$ Ohm)gemessen. In einem kurzgeschlossenen äußeren Stromkreis kann sie für längere Zeit (einige 1oo s) einen Strom erzeugen.

Der Betrag dieser Spannung U_p ist vom polarisierenden Strom und der Zeit abhängig. Zur Prüfung des genauen Zusammenhanges wurde der Meßzelle über einen hochohmigen Widerstand, dessen Wert um den Faktor $1o^3$ über dem Probenwiderstand lag, ein konstanter Strom eingeprägt. Die nach verschiedenen Zeiten t_p entstandene Polarisationsspannung U_p wurde durch Extrapolation aus der mit einem Schreiber registrierten $U_p(t)$-Kurve (Abb. 13) gewonnen.

Den Verlauf $U_p(t_p)\big|_{t=o} = U_{po}$ gibt Abb. 14 wieder.

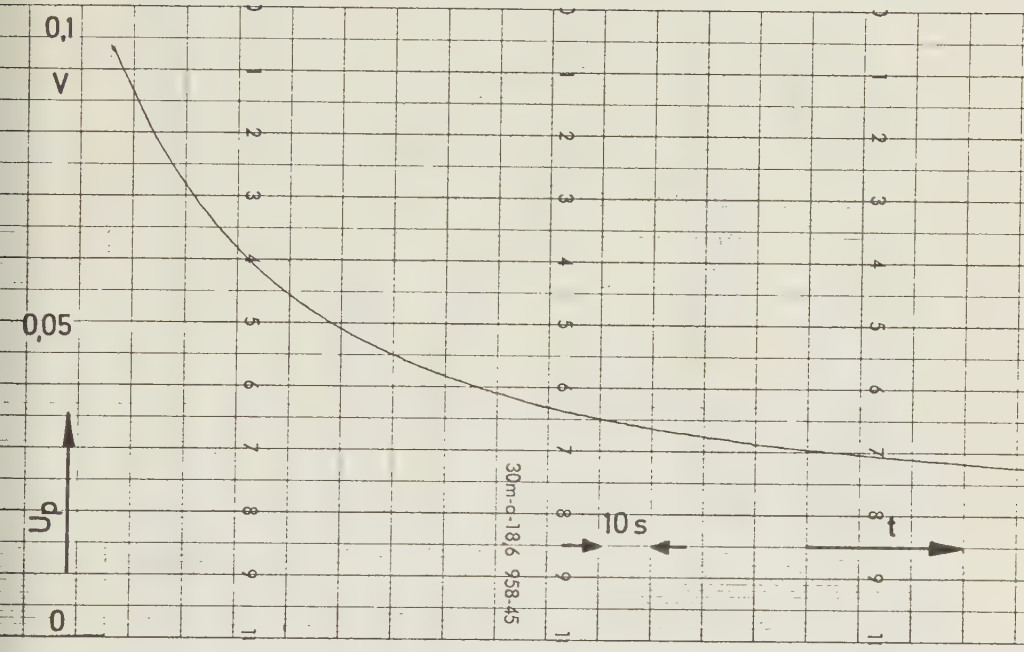

Abb. 13: Abnahme der Polarisationsspannung U_p mit der Zeit nach Abschalten des äußeren Feldes. Polarisationszeit t_p = 15 s, Strom I = $3{,}1 \cdot 10^{-8}$A.

Aus den Meßwerten geht hervor, daß die Polarisationsspannung U_p zunächst sowohl zur Zeit t_p als auch zum fließenden Strom proportional ist (Verhältnis der Steigungen in

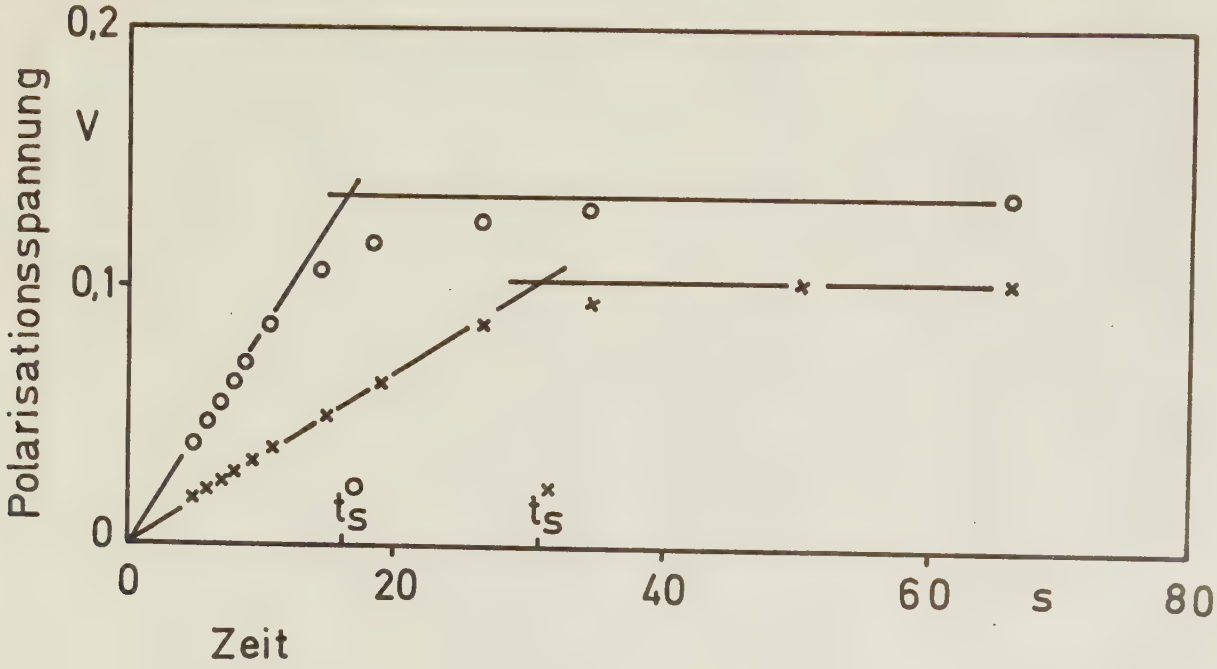

Abb. 14: Aufbau der Polarisationsspannung U_{po} als Funktion der Polarisationszeit t_p; x bei $I = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$ A, o bei $I = 3{,}1 \cdot 10^{-8}$ A.

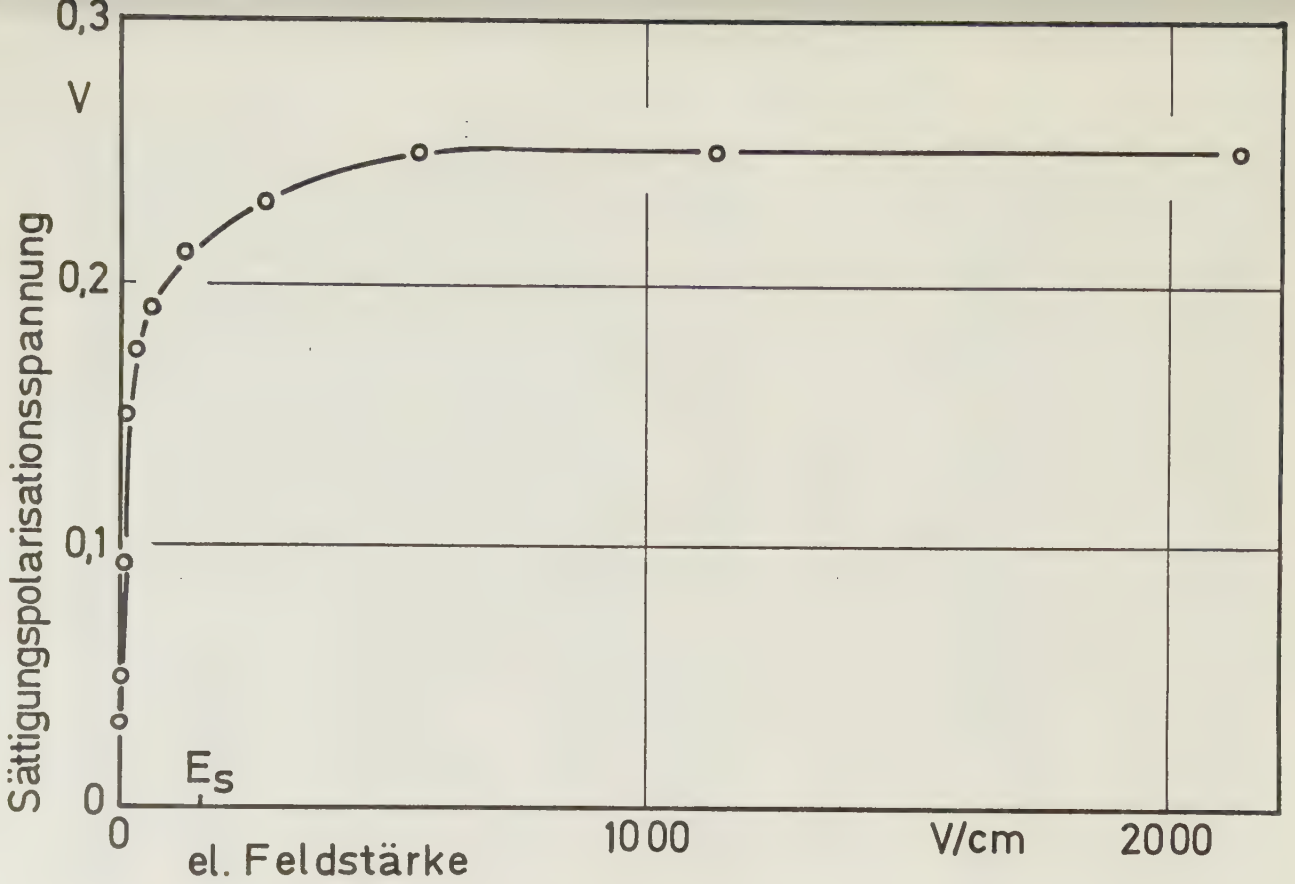

Abb. 15: Sättigungspolarisationsspannung U_{po} in Abhängigkeit von der el. Feldstärke E.

Abb. 14 ist 1 : 2). Bei konstantem I erreicht U_p nach einiger Zeit einen Sättigungswert. Dieser hängt aber noch von der äußeren Feldstärke ab, wie Abb. 15 zeigt. Erst von einer bestimmten Feldstärke E_s an existiert offenbar ein absoluter Sättigungswert für U_p, er beträgt o,25 V.

Unter den in dieser Arbeit realisierten experimentellen Bedingungen war die Polarisationsspannung immer klein gegen die äußere Spannung, so daß sie keinen direkten Einfluß auf den Wert des stationären Stromes hatte.

3. 5 Elektrohydrodynamische Effekte

Von einigen dielektrischen Flüssigkeiten sind elektrohydrodynamische Effekte bekannt, die sich bei hinreichend großer elektrischer Feldstärke in einer makroskopischen Bewegung der Flüssigkeit äußern. Dabei kann die Bewegung je nach Substanz und experimentellen Bedingungen verschiedene Ursachen haben. Wird sie durch im Dielektrikum befindliche Ladungsträger hervorgerufen, so entsteht in Richtung des elektrischen Feldes eine Strömung, die so lange anhält, wie auch das Feld existiert. Ob sie laminar oder turbolent ausfällt, wird im wesentlichen durch die Stromdichte, die Elektrodengeometrie und die Viskosität der Flüssigkeit bestimmt (15). Voraussetzung für eine laminare Strömung ist u.a., daß möglichst ungehindert Flüssigkeit aus der Umgebung nachfließen kann. Das wird erreicht, wenn der Abstand der Elektroden groß gegen ihren Durchmesser ist. Eine solche Geometrie ist auch für die Beobachtung der Strömung gut geeignet.

Wie aus den folgenden Meßergebnissen hervorgeht, zeigt auch Anthracen elektrohydrodynamische Effekte, die offen-

bar aus einer Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern und Flüssigkeitsmolekülen resultieren und daher Aufschlüsse über den Ladungstransport geben können.

Die mit der Flüssigkeitsbewegung verbundenen Dichteschwankungen lassen sich mit einer optischen Schlierenanordnung sichtbar machen (Abb. 4). Dazu wurde die Meßzelle nach Abb. 3 benutzt, deren Geometrie den oben genannten Forderungen genügt. Das Feld zwischen den Elektroden ist allerdings in dieser Anordnung nicht mehr homogen und, abgesehen von den Rändern der Wolframstäbe, stets kleiner als das nach E = U/d berechnete. Diese Tatsache wird jedoch im folgenden Zusammenhang von untergeordneter Bedeutung sein.

Der Einfluß des zur Abbildung verwendeten Lichtes (Halogenlampe 12 V, 15o W), auf die elektrische Stromstärke lag unter 1 °/oo und konnte deshalb vernachlässigt werden.

Bei Spannungen U > 15o V (das entspricht Stromdichten von $j \gtrsim 7 \cdot 1o^{-8}$ A/cm^2) wurden von beiden Elektroden ausgehende Strömungsfronten beobachtet, die sich auf die Gegenelektrode zubewegten (Abb. 16).

Offenbar werden an beiden Elektrodenoberflächen Ladungsträger erzeugt, so daß Ladungen beiderlei Vorzeichens in die Flüssigkeit gelangen. Die Intensität (d. i. der Kontrast in der Schlierenabbildung) der Strömung und ihre Geschwindigkeit nehmen mit wachsendem Feld zu.

Unter der Voraussetzung, daß in der Strömungsfront Ladungsträger lokalisiert sind, bietet ihre Bewegung eine gute Möglichkeit zur Untersuchung des Feldverlaufs im Elektrodenraum. Hierzu wurde die Ausbreitung der Strömungen mit der Schmalfilmkamera im Zeitlupentempo gefilmt.

Eine stroboskopische Überprüfung der Bildzahl/s der Kamera ergab den vom Hersteller angegebenen Wert von 54 Bildern/s.

Abb. 16: Schlierenaufnahme der von den Elektroden ausgehenden Strömungsfronten; Elektrodenabstand = o,7 cm, Spannung = 35o V.

Die Auswertung der Filme erfolgte durch Messung der pro Bild zurückgelegten Strecke der Strömungsfront auf dem Bildschirm eines Einzelbildprojektors (Philips PIP-LCH 2o2o/12). Das aus der Projektion umgerechnete tatsächliche Fortschreiten x(t) der Front zeigt Abb. 17. Beide Strömungsfronten bewegen sich mit innerhalb der Meßgenauigkeit gleicher und konstanter Geschwindigkeit $v = \dot{x}$ im Elektrodenraum. Eine wesentliche Störung des äußeren elektrischen Feldes durch Raumladungen (16) - etwa durch die in der Strömungsfront selbst befindlichen Ladungen - muß daher ausgeschlossen werden, bzw. müßten solche Störungen in Zeiten abgeklungen sein, die kurz gegen die Laufzeit der Fronten sind. Ebenso zeigt Abb. 17, daß

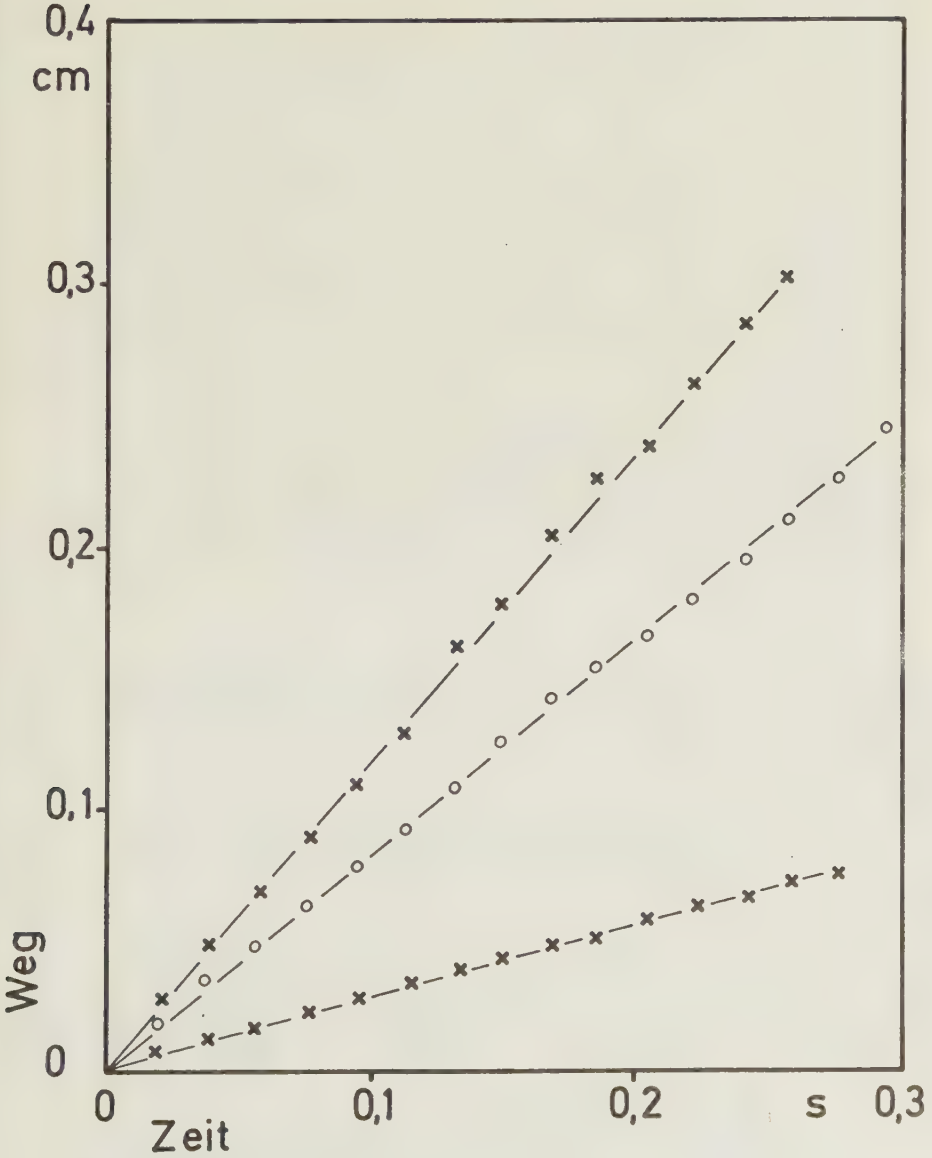

Abb. 17: Weg-Zeit-Diagramm der Strömungsfronten;
x: U = 165 V, Front von pos. Elektrode,
o: U = 45o V, +: U = 6oo V, Front von neg. Elektrode.

sich Abweichungen vom homogenen Feld aufgrund der Elektrodengeometrie noch nicht merklich auswirken.

Aus den x(t)-Messungen geht weiterhin hervor, daß die Strömungsgeschwindigkeit v proportional zur Feldstärke E verläuft, eine Tatsache, die unterstreicht, daß in der Strömungsfront Ladungsträger lokalisiert sein müssen. Ihre Konzentration ist aber offenbar so gering, daß der Feldverlauf nicht gestört wird. Auch von anderen dielektrischen Flüssigkeiten ist bekannt (9), daß elektrohydrodynamische Effekte bereits von kleinen Ladungsdichten der Größenordnung $1o^9$ cm^{-3} hervorgerufen werden können. Interpretiert man v als Driftgeschwindigkeit der in der Strömungsfront befindlichen Ladungen und benutzt zur Ermittlung der elektrischen Feldstärke die Beziehung $E' = U/d$ (wobei $E' \geq E$), so läßt sich mit $v = \mu \cdot E$ eine

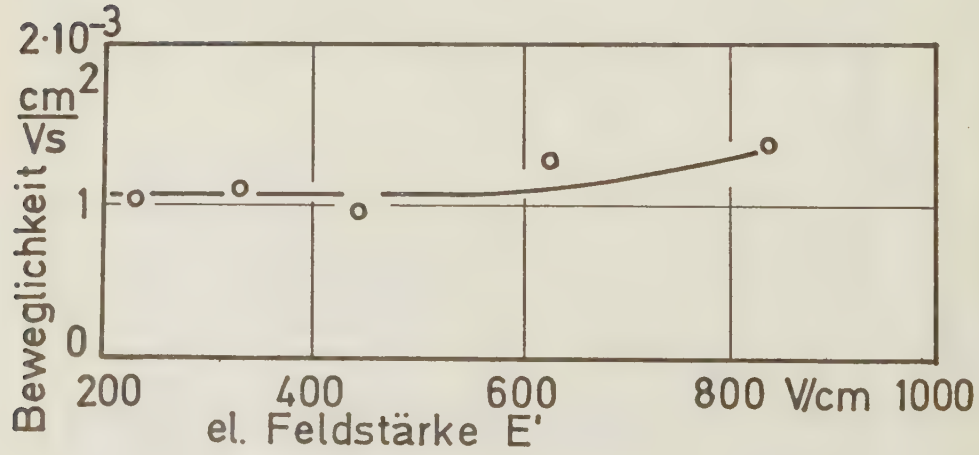

Abb. 18: Aus Strömungsmessungen ermittelte Beweglichkeiten als Funktion der Feldstärke. T = 22o °C.

Beweglichkeit μ der Ladungsträger errechnen[+]. Die auf diese Weise - mit v-Werten aus Messungen gemäß Abb. 17 - gewonnene Beweglichkeit gibt Abb. 18 wieder.

Sie ist unabhängig von der Feldstärke für $E \leq 600$ V/cm; danach steigt sie mit wachsendem Feld geringfügig an. Für $E \gtrsim 600$ V/cm ergibt sich als Mittelwert

$$\mu(225\ ^{\circ}C) = 1{,}1 \cdot 10^{-3}\ cm^2/Vs\ .$$

Die Temperaturabhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit wurde ebenfalls untersucht. Es zeigt sich, daß v mit wachsendem T zunimmt. Die hieraus ermittelten Beweglichkeiten $\mu(1/T)$ sind in Abb. 19 wiedergegeben. Errechnet man hier unter Zugrundelegung einer Beziehung

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

eine Aktivierungsenergie, so ergibt sich

$$\Delta E = 0{,}23\ eV,$$

ein Wert, der recht gut mit den bereits für σ und $\frac{1}{\tau}$ gefundenen Werten übereinstimmt.

Abschließend sei bemerkt, daß das sichtbare Einsetzen der Flüssigkeitsströmungen bei $j \gtrsim 7 \cdot 10^{-8}$ A/cm^2 keinen merklichen Einfluß auf den Kurvenverlauf der sonstigen Meßwerte hatte. Lediglich bei Feldern $E > 1500$ V/cm -

---

[+] Der Begriff Beweglichkeit bezieht sich hier auf die tatsächliche Bewegung zwischen den Elektroden und nicht, wie sonst üblich, auf die Relativbewegung gegenüber dem Medium.

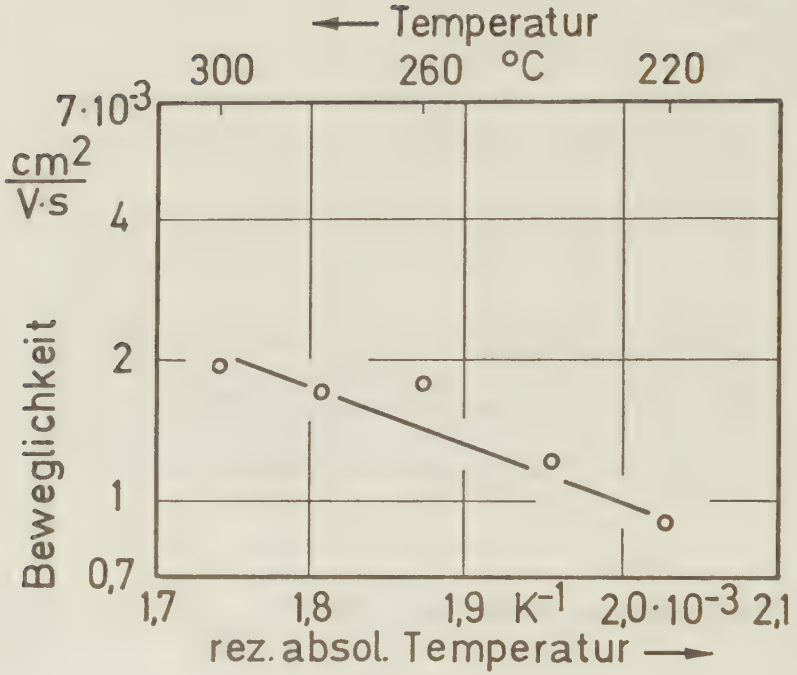

Abb. 19: Temperaturabhängigkeit der aus Strömungsmessungen ermittelten Beweglichkeit.

bei denen die gesamte Flüssigkeit in heftiger Bewegung ist - zeigte auch der "stationäre" Strom Schwankungen bis zu 1o %.

4. Diskussion

4.1 Elektrodenprozesse

An wässrigen Elektrolyten ist die Entstehung von Polarisationsspannungen durch anodische oder kathodische Deckschichten eingehend untersucht worden (12, 13). Auch über die Belegung von Metalloberflächen mit organischen Molekülen gibt es bereits Kenntnisse. Takamura et. al. (17) untersuchten mit Reflektivitätsmessungen die Belegung von Goldoberflächen mit Anthracen und anderen Aromaten aus 2-Methoxyethanol-Lösungen mit o,2 M $NaClO_4$. Sie bestätigen die Messungen von Dahms und Green (18), wonach aromatische Moleküle aufgrund ihres π-Elektronensystems "flach" liegend auf Metalloberflächen adsorbiert werden können.

Die durch Oberflächenbedeckung hervorgerufene Polarisationsspannung nimmt mit wachsendem Bedeckungsgrad zu (12). Setzt man Proportionalität voraus, so gibt die gemessene Polarisationsspannung direkt ein Maß für den Bedeckungsgrad θ_t.

Da die Ausbildung der Belegung im vorliegenden Fall proportional zur Stromdichte und zur Zeit erfolgt (Abb. 14) - dies ist auch vom Wachstum anderer Deckschichten bekannt (13) - gilt bei konstant gehaltenem j

$$d\theta_t = \beta j dt \qquad o \leq t \leq t_s$$

$$\theta_t = \beta j t + \theta_o$$

mit θ_o=o und $\beta(225^oC) = 1{,}3 \cdot 10^6 cm^2/As$, wie sich aus Messungen nach Abb. 14 ergibt. Nach der Zeit t_s hat die Bedeckung bezüglich der Stromdichte j einen relativen

Sättigungswert θ_s erreicht. Eine absolute Sättigung tritt erst bei $j > 5{,}6 \cdot 10^{-8}$ A/cm^2 (d. h., wenn die Feldstärke $E > E_s = 150$ V/cm ist) ein (Abb. 15). Die Ursache für die Ausbildung der verschiedenen Sättigungswerte ist z.Zt. noch ungeklärt.

Für den Grad der Bedeckung gibt die graphische Integration des Kurzschlußstromes nach Sättigungspolarisierung einen Anhaltspunkt. Aus der hieraus abgeschätzten Ladung $Q(225\ ^{o}C) = 4 \cdot 10^{-7}$ As und der Annahme einfach geladener Teilchen erhält man eine Anzahl von $z = 1 \cdot 10^{12}$ cm^{-2}.

Nach Takamura et. al. (17) wären zur Monoschicht-Belegung einer Metallfläche mit Objekten der Dimension von Anthracenmolekülen $9{,}2 \cdot 10^{-11}$ Mol/cm^2 erforderlich. Hieraus errechnet sich für die vollständige Monoschicht eine Teilchenzahl von $z' = 7{,}2 \cdot 10^{13}$ cm^{-2} +).

Obgleich die aus der Ladungsabschätzung entnommene Belegung nur eine untere Grenze darstellt, zeigt der Vergleich beider Werte, daß die Bedeckung nicht vollständig ist.

Der für die Ladung $Q = 4 \cdot 10^{-7}$ As aus dem Kurzschlußstrom ermittelte Wert belegt auch, daß die gemessenen Spannungen tatsächlich Polarisationsspannungen sind und nicht etwa durch die direkt auf den Elektroden befindliche Ladung Q verursacht werden. Wäre das der Fall, so würde sich nach $Q = C \cdot U$ mit $C \approx 5$ pF (bei einem Elektrodenabstand $d = 0{,}08$ cm) eine Spannung $U = 80$ kV ergeben, ein unsinniger Wert.

Da nach Anlegen der Spannung die Stromdichte j mit der Zeit abnimmt, hängt die momentane Bedeckung θ_t nun in

---

+) Es wurde ein Rauhigkeitsfaktor der Elektroden von 1,3 berücksichtigt (18).

komplizierterer Weise von j und t ab. Während im Moment des Einschaltens die Zunahme der Bedeckung noch mit gleicher Steigung wie für j = const. erfolgt, wird sie demgegenüber anschließend wegen der zusätzlichen Abnahme von j immer geringer. Zur näherungsweisen Beschreibung dieses Vorgangs wird der Ansatz

$$\theta_t = \theta_s \, (1 - e^{-\beta j t})$$

gemacht. Bei Normierung des Bedeckungsgrades vermittelts

$$\theta = \frac{\theta_t}{\theta_s} \qquad \text{mit} \qquad 0 \leq \theta \leq 1$$

folgt $\theta = 1 - e^{-\beta j t}$

Nach den Strömungsmessungen muß man davon ausgehen, daß der stationäre Strom von Ladungsträgern beiderlei Vorzeichens getragen wird, die an den Elektrodenoberflächen erzeugt werden.

Ist nun

r	die Gesamtgenerationsrate für beide Elektrodenoberflächen	zur Zeit t
r_o	"	bei unbedeckten Elektroden
r_b	"	bei jeweiliger Sättigungsbedeckung,

so gilt $r = r_o - r_o\theta + r_b\theta$

bzw. (*) $r = r_b + (r_o - r_b) \cdot e^{-\beta e n \mu E t}$,

wobei n = Ladungsträgerdichte für beide Trägersorten,
e = Elementarladung, μ = Beweglichkeit.

4. 2 Modell zum Strom-Zeit-Verhalten

Zur quantitativen Beschreibung des Strom-Zeit-Verhaltens werden nachstehende Voraussetzungen gemacht:

1. Vor Anlegen der Spannung, zur Zeit t = o, befinden sich im Volumen bereits Ladungsträger beiderlei Vorzeichens mit gleicher Beweglichkeit.

2. Durch das elektrische Feld werden die vorhandenen Träger zu den Elektroden transportiert und dort entladen. Gleichzeitig werden sie hier durch Generation neuer Träger der gleichen Sorte zum Teil ersetzt. Die Generationsrate r nimmt aufgrund der Elektrodenbelegung mit der Zeit ab.

3. Die Generationsrate r ist zur Feldstärke proportional, so daß mit (*)

$$r = \mu E \, (n_\infty(E) + (g_o - n_\infty(E)) \cdot e^{-\beta e n \mu E t})$$

geschrieben werden kann, wobei n_∞, g_o = die durch Generation bei bedeckten bzw. unbedeckten Elektroden im Volumen erzeugbare Ladungsdichte angeben. Ein Maß für $n_\infty(E) = r(t \to \infty)/\mu E$ ergibt sich aus dem Verlauf der Sättigungspolarisationsspannung U_{po} als Funktion der Feldstärke (Abb. 15).

4. Die elektrische Feldstärke im Elektrodenraum ist zeitlich konstant und homogen.

Daß schon vor Anlegen der Spannung Ladungsträger im Volumen vorhanden sind, muß man daraus schließen - wie bereits bemerkt -, daß der Einsatzstrom I_o sofort vor-

handen und stets größer ist als der stationäre Wert.

Die Annahme gleicher Beweglichkeit und der Erzeugung von Ladungsträgern an der Elektrodenoberfläche wird durch die Ergebnisse der Strömungsmessungen erhärtet (Abb. 16).

Punkt 4 setzt voraus, daß durch die Bewegung der Ladungen und die Veränderung ihrer Dichte keine wesentlichen Raumladungen auftreten, die das äußere Feld stören. Die Berechtigung einer solchen Annahme im vorliegenden Fall wird gestützt durch die Tatsache, daß die Strömungsfronten sich mit recht gut konstanter Geschwindigkeit im Elektrodenraum bewegen (Abb. 17). Würde eine von ihnen verursachte oder sonst vorhandene Raumladung den Feldverlauf stören, so sollte man eine beschleunigte Bewegung erwarten, wie es bei raumladungsbeschränkten Strömen der Fall ist (16). Ebenso sprechen die beobachteten I-U-Kennlinien gegen eine wesentliche Rolle von Raumladungen.

Im folgenden wird daher von einer Ortsabhängigkeit der Ladungsträgerdichte n abgesehen und statt dessen eine Bilanz ihrer zeitlichen Veränderung unter den angegebenen Voraussetzungen betrachtet.

Die Änderung dn der gesamten Ladungsträgerdichte setzt sich zusammen aus der Änderung dn_1 der vom äußeren Feld abgezogenen Ladungen und der Änderung dn_2 der von den Elektroden durch Generation neu hinzukommenden:

$$dn = dn_1 + dn_2 \ .$$

Wird die im Volumen befindliche Ladung q durch das äußere Feld um dx verschoben, so ändert sich q um $dq = q \cdot dx/d$ und damit n um

$$dn_1 = - \frac{q}{e \cdot A \cdot d} \cdot \frac{dx}{d} = - \frac{n \cdot v}{d} \cdot dt$$

$$dn_1 = - \frac{n \mu E}{d} \cdot dt \ .$$

d = Elektrodenabstand

Die in der Zeit dt von den Elektroden durch Generation ins Volumen gebrachte Ladung dq ist

$$dq = r \cdot A \cdot e \cdot dt \ ,$$

A = Elektrodenfläche

so daß $\quad dn_2 = \frac{r \cdot A \cdot e}{d \cdot A \cdot e} dt = \frac{r}{d} dt$

und nach Einsetzen des Ausdrucks für r

$$dn_2 = \frac{\mu E}{d} \left[n_\infty(E) + (g_o - n_\infty(E)) \cdot e^{-\beta e n \mu E t} \right] dt$$

so daß sich für dn ergibt

$$dn = \frac{\mu E}{d} \left[n_\infty(E) - n + (g_o - n_\infty(E)) \cdot e^{-\beta e n \mu E t} \right] dt \quad \text{bzw.}$$

$$(**) \quad \dot{n} = \frac{\mu E}{d} \left[n_\infty(E) - n + (g_o - n_\infty(E)) \cdot e^{-\beta e n \mu E t} \right] .$$

Eine Lösung dieser Differentialgleichung ist in geschlossener Form nicht möglich. Die Gleichung wurde daher einem Analogrechner eingegeben, mit dem sich die Lösungskurven in Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern sofort auf einem Oszillographen sichtbar machen lassen. Aus dem errechneten n(t) ergibt sich dann j(t) vermittels

$$j(t) = e \cdot \mu \cdot E \cdot n(t) \ .$$

Die errechneten Lösungskurven zeigen, daß mit der Betrachtung der Ladungsträgerbilanz das beobachtete I(t)-

Verhalten bereits gut beschrieben werden kann. Abb. 2o gibt ein Beispiel für eine zur Messung von Abb. 7 errechnete Kurve. Die besten Lösungen erhält man für eine Beweglichkeit $\mu = 1{,}2 \cdot 1o^{-3}$ cm^2/Vs, ein Wert, den die Strömungsmessungen bestätigen.

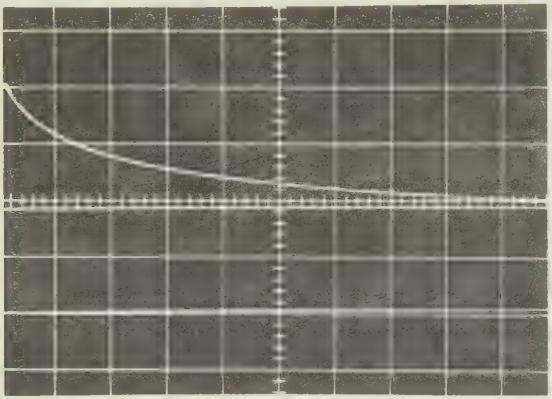

Abb. 2o: Mit dem Analogrechner errechnete Lösung für n(t); E = 85o V/cm, d = o,2 cm, $\beta = 1{,}3 \cdot 1o^{6}$ cm^2/As, $r_o = 3{,}4 \cdot 1o^{12}$ cm^{-2} s^{-1}, $r_b = 2 \cdot 1o^{12}$ cm^{-2} s^{-1}, Horiz. o,5 s/cm.

Man entnimmt auch direkt aus der Gleichung (**), daß die Beziehung $\tau \propto d$ erfüllt wird, wie aus

$$\dot{n}(t = o) = \frac{1}{d} (g_o \mu E - n_o \mu E)$$

und

$$\tau = \frac{(n_o - n_\infty)}{\dot{n}(t = o)} \qquad \text{(Definition, Abb. 8)}$$

mit $n_o = n(t = o)$, folgt.

Der Zusammenhang zwischen τ und μ lautet dann

$$\tau = \frac{d}{\mu E} \cdot \frac{(n_o - n_\infty)}{(n_o - g_o)}$$

Danach ist die beobachtete Verknüpfung $\tau \propto 1/E$ erfüllt. Der bekannte Ausdruck für Transitzeiten $t_t = \frac{d}{\mu E}$ verändert sich um den Faktor

$$\frac{n_o - n_\infty}{n_o - g_o} \quad .$$

Wegen $\mu \propto \frac{d}{\tau \cdot E}$ ergibt sich die thermische Aktivierungsenergie der Beweglichkeit aus der von $\frac{1}{\tau}$ gemessenen bei E, d = const. (Abb. 11). Der ermittelte Wert E = o,24 eV ist innerhalb der Meßgenauigkeit gleich dem bereits durch Messung nach Abb. 19 gewonnenen.

Der anfängliche Abfall des Stroms und damit die Abklingzeit τ werden durch die Überlagerung des plötzlichen Abzugs der im Volumen befindlichen Ladungen und die von den Elektroden her einsetzende Nachlieferung bestimmt. Für $t \rightarrow \infty$ stellt sich ein durch die verbleibende Generationsrate r_b vorgegebener Gleichgewichtswert ein. Da r_b mit wachsender Oberflächenbedeckung abnimmt, erklärt sich hieraus der Verlauf der I-U-Kennlinien. Bei niedrigen Spannungen reicht die Rate noch aus, um die vom Feld aus dem Volumen abgezogenen Ladungen weitgehend zu ersetzen. Der Unterschied zwischen I_o und I_∞ ist gering. Mit wachsender Spannung wird der Bedeckungsgrad größer als $\propto U$. Erst bei Spannungen $U > U_s$ ist die Elektrodenbelegung praktisch gesättigt und daher I_∞ wieder nahezu $\propto U$. Diese Vorstellung wird durch die Betrachtung der Ladungsänderung $\Delta Q = \int_0^\infty (I - I_\infty)dt$ während des Abkling-

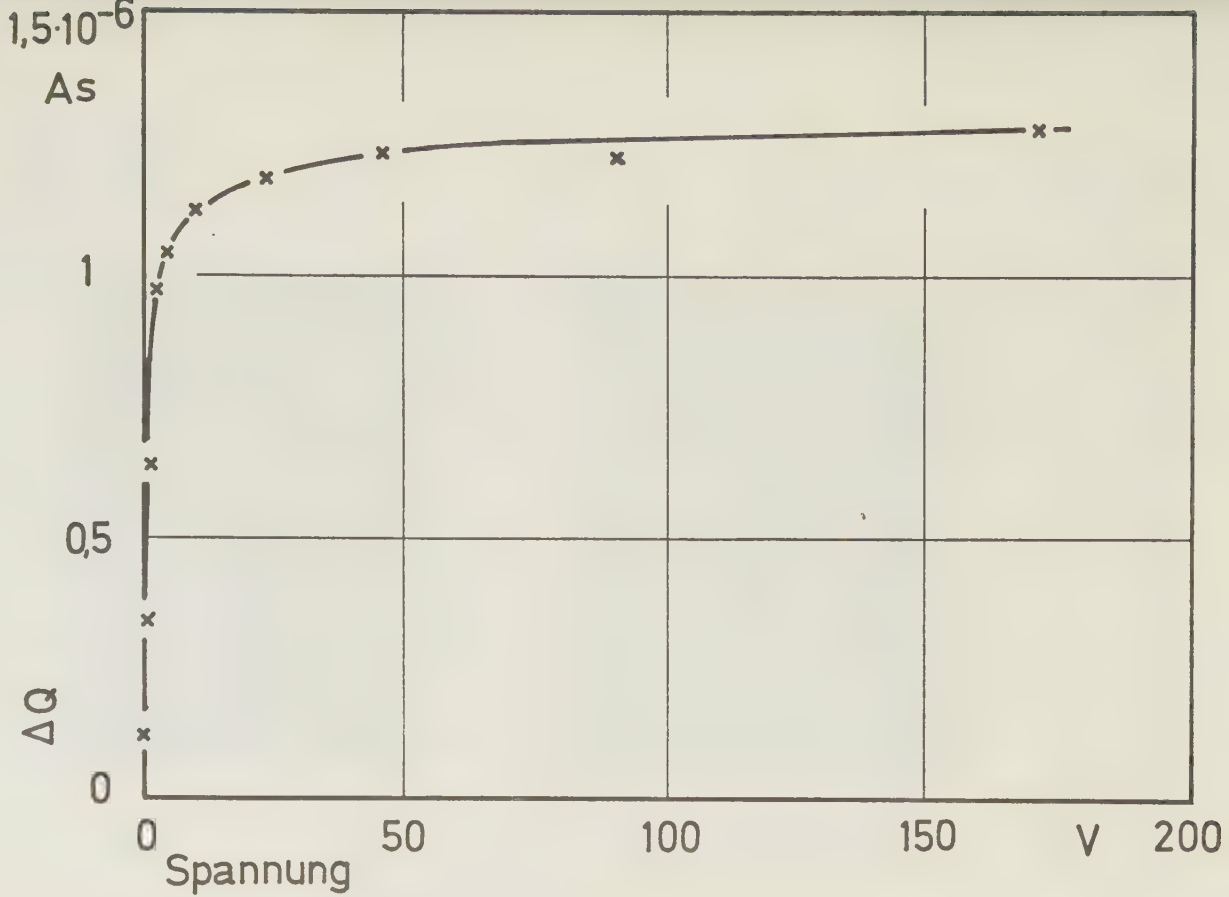

Abb. 21: Ladungsänderung ΔQ während des zeitlichen Abklingens von I als Funktion der Spannung.

vorgangs erhärtet. Die graphische Abschätzung von ΔQ aus den I(t)-Kurven hat den gleichen Verlauf über U (Abb. 21) wie die Sättigungspolarisationsspannung (Abb. 15), die ein Maß für den Bedeckungsgrad ist.

Mit $\mu = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ cm^2/Vs ergibt sich für den stationären Strom eine Ladungsdichte $n' = 1 \cdot 10^{12}$ cm^{-3} für eine Ladungsträgersorte. Dieser Wert liegt fast um einen Faktor 10^3 über dem an Benzol gefundenen ($n \approx 4 \cdot 10^9$ cm^{-3}(4)), während der Unterschied in der Beweglichkeit nur einen Faktor 2 ausmacht (μ(Benzol) = $6 \cdot 10^{-4}$ cm^2/Vs (4)). Die wesentlich größere Leitfähigkeit von Anthracen wird also hauptsächlich durch die viel größere Ladungsträgerkonzentration hervorgerufen.

Bei der gefundenen Ladungsträgerdichte kann eine wesentliche Verschiebung der beiden Ladungsträgersorten gegeneinander durch das äußere Feld, die zu Raumladungszonen führen würde, kaum stattfinden. In einem solchen Fall ergäbe sich aus der Poisson-Gleichung

$$\Delta\varphi = -\frac{\varrho}{\varepsilon\varepsilon_0}$$

für die dann am Rand der Raumladungszone entstehende Feldstärke

$$E = \frac{\varrho}{2\varepsilon\varepsilon_0}\, x$$

(Wenn man für die Abschätzung einmal von der Verschiebung homogener Raumladungen ausgeht, die in der Realität natürlich wegen des von ihnen selbst erzeugten Feldes nicht gegeben wären). Dabei erhält man bereits für $x = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$cm ($\varepsilon = 2{,}8$) Feldstärken von E = 1oo V/cm, die in der Größenordnung des äußeren Feldes liegen.

Es sei vermerkt, daß auch einige sehr selten beobachtete I(t)-Kurven (Abb. 22a) als Lösungen in Gleichung (**) enthalten sind, wobei immerhin eine qualitative Übereinstimmung mit den Messungen vorliegt (Abb. 22b). In diesen Fällen erklärt sich der anfangs positive Wert von $\dot{n}(t = o)$ dadurch, daß $g_o > n_o$ ist.

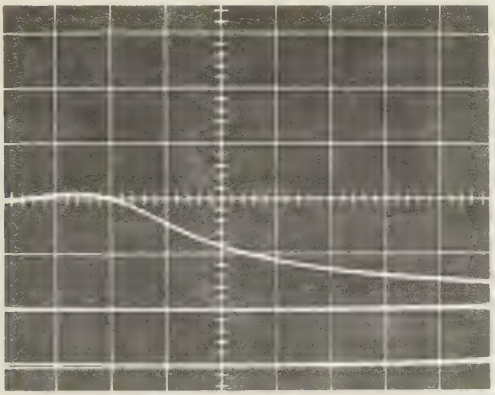

Abb. 22a: Gemessene I(t)-Kurve, E = 119 V/cm, d = o,o8 cm, Horiz. 1 s/cm.

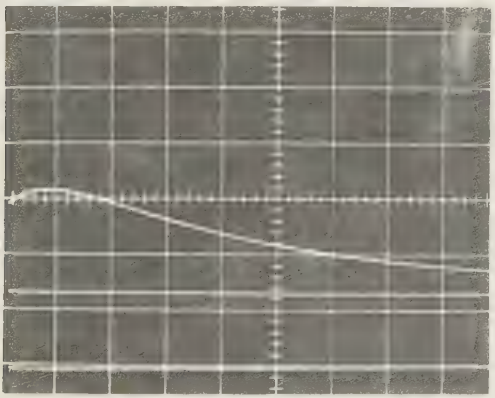

Abb. 22b: Gerechnete n(t)-Kurve, E = 119 V/cm, d = o,o8 cm, Horiz. 1 s/cm.

4. 3 Natur der Ladungsträger

Die Größenordnung der gefundenen Beweglichkeit $\mu = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ cm^2/Vs und ihre Temperaturabhängigkeit sind wichtige Hinweise dafür, daß Ionen in flüssigem Anthracen für den Strom verantwortlich sind. Wie aus den Strömungsexperimenten hervorgeht, handelt es sich offenbar um Ionen beiderlei Vorzeichens, die an den Elektrodenoberflächen erzeugt werden.

Mit dem Bild der Ionenleitung stehen auch die beobachteten elektrohydrodynamischen Effekte in Einklang, da zur Erzeugung von Dichteschwankungen der Flüssigkeit eine starke Wechselwirkung der Ladungen mit den umgebenden neutralen Molekülen notwendig ist, wie sie durch Ionen stattfindet.

Auch das Auftreten von Polarisationsspannungen ist charakteristisch für Ionenleitung, da hierzu ein Materietransport vorangegangen sein muß.

Die thermische Aktivierungsenergie ΔE der Beweglichkeit muß dabei vermutlich vor allem als Aktivierungsenergie der Viskosität verstanden werden, über die für Anthracen bisher leider keinerlei Meßwerte existieren. Doch wäre eine größere Aktivierungsenergie der Viskosität als bei Benzol (ΔE = 0,11 eV) beim wesentlich höher schmelzenden Anthracen denkbar.

Zusammenfassung

Die Leitung des elektrischen Stromes in flüssigem Anthracen wurde untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß bei hinreichend großen Stromdichten elektrohydrodynamische Effekte auftreten. Aus der Beobachtung der dabei auftretenden Strömungsfronten ergaben sich folgende Erkenntnisse:

1. Es sind Ladungsträger beiderlei Vorzeichens am Strom beteiligt.
2. Die Ladungsträger werden im wesentlichen an den Elektrodenoberflächen erzeugt.
3. Der Verlauf des elektrischen Feldes zwischen den Elektroden wird durch Raumladungen nicht gestört.
4. Beide Ladungsträgersorten haben innerhalb der Meßgenauigkeit gleiche Beweglichkeiten, sie liegen in der Größenordnung $1 \cdot 1o^{-3}$ cm^2/Vs.

Für den zeitlichen Abfall des Stromes wurde eine Beschreibung in Form einer Bilanz der momentanen Ladungsträgerdichte aufgestellt. Sie gibt die beobachteten Erscheinungen qualitativ und bei geeigneter Wahl der Parameter auch weitgehend quantitativ richtig wieder. Das I(t)-Verhalten wird danach von der Ladungsträgergenerationsrate an den Elektrodenoberflächen bestimmt, die sich durch Ausbildung von Oberflächendeckschichten verändert.

Diese Deokschichten sind auch die Ursache für die nach Abschalten der äußeren Spannung zurückbleibenden Polarisationsspannungen.

Für den stationären Wert der elektrischen Leitfähigkeit

ergab sich

$$\sigma = (3{,}7 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-10} \text{ (Ohm cm)}^{-1} .$$

Ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich beschreiben durch

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

mit

$$\Delta E = 0{,}23 \text{ eV} .$$

Sie wird nur durch die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit μ bestimmt, für die gilt

$$\mu = \mu_0 \exp(-\Delta E/kT) ,$$

wobei ΔE auf zwei unabhängigen Wegen bestimmt wurde zu

$$\Delta E = 0{,}24 \text{ eV aus Strom-Zeit-Messungen}$$

$$\Delta E = 0{,}23 \text{ eV aus Strömungsmessungen} .$$

Als bester Wert für μ ergab sich

$$\mu(225\ ^{\circ}\text{C}) = 1{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs} .$$

Aus diesem für Ionenbeweglichkeiten typischen Wert sowie dem Auftreten von Polarisationsspannungen und elektrohydrodynamischen Effekten muß entnommen werden, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen Ionen die Träger des elektrischen Stromes sind.

Mit den Werten für μ und σ errechnet sich für den stationären Strom eine Ladungsträgerdichte von

$$n_\infty = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$$

für eine Ionensorte.

Literaturnachweis

1. H. Hirth, F. Stöckmann, phys. stat. sol. (b), 51, 691, (1972)
2. H. Bässler, Phys. kondens. Materie, 2, 187, (1963)
3. V. P. Shuvaev, B. J. Sazhin, Sov. Elektrochem. 8, 955, (1972)
4. F. Wollers, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77, 1133, (1973)
5. G. Kleinheins, J. Phys. D: Appl. Phys. 3, 75, (197o)
6. G. Bakale, W. F. Schmidt, Z. Naturforsch. 28a, 511, (1973)
7. R. M. Minday, L. D. Schmidt, H. T. Davis, J. Chem. Phys. 34, 3112 (1o71)
8. E. Gray, T. J. Lewis, Brit. J. Appl. Phys., 2, 93, (1969)
9 H. Krause, Physics Letters 49A, 371, (1974)
1o. M. Sano, M. Pope, H. Kallmann, J. chem. Phys. 43, 292o, (1965)
11. N. Riehl, G. Becker, H. Bässler, phys. stat. sol. 15, 339, (1966)
12. G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, 3. Aufl. (Verlag Chemie, Weinheim 1962) S. 39o ff.
13. K. J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, (Springer, Berlin Göttingen Heidelberg 1961) S. 43o f. u 6o2 ff.
14. E. J. Hopfinger, J. P. Gosse, The Physics of Fluids, 14, 1671,(1971)
15. J. M. Schneider, P. K. Watson, The Physics of Fluids, 13, 1948, (197o)
16. M. Zahn, C. F. Tsang, S. C. Pao, J. Appl. Phys., 45, 2432, (1974)
17. T. Takamura, K. Takamura, F. Watanabe, Surface Science 44, 93 (1974)
18. H. Dahms, M. Green, J. Electrochem. Soc., 11o, 1o75, (1963)

Dem Direktor des IV. Physikalischen Institutes, Herrn Prof. Dr. H.-U. Harten, der die vorliegende Arbeit ermöglichte, gilt mein besonderer Dank.
Herrn Univ.Doz. Dr. W. Schröter und den anderen Mitgliedern des Institutes bin ich für wertvolle Diskussionen sehr verbunden. Ebenfalls danke ich Herrn Glasinstrumentemachermeister E. Kupke für die Herstellung diverser Meßzellen.

Lebenslauf

Ich wurde am 2o. April 1944 als Sohn des Realschullehrers Justus Krause und dessen Ehefrau Irmgard, geb. Heuer, in Abbensen, Kreis Peine, geboren.
Nach dem Besuch der Volksschule in Abbensen (Einschulung Ostern 195o) und in Winsen/Aller trat ich 1954 in das Hermann Billung-Gymnasium in Celle ein, an dem ich 1963 die Reifeprüfung ablegte.
Anschließend leistete ich einen zweijährigen Wehrdienst bei der Bundeswehr ab.
Zum Sommersemester 1965 nahm ich das Studium der Physik an der Universität Kiel auf, wo ich 1967 die Vordiplomprüfung ablegte. Nach einem einsemestrigen Studium der Elektrotechnik an der Technischen Universität Hannover setzte ich 1968 das Studium der Physik an der Universität Göttingen fort und schloß es am 3o.4.1971 mit der Diplomprüfung ab. Seither bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am IV. Physikalischen Institut tätig.
Ich bin seit 1968 verheiratet.

Göttingen, im November 1974

Hartmut Krause